# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(11) 4<u>-87156 (A)</u>

(43) 19.3.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-199519 (22) 26.7.1990

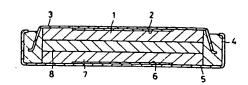
(71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) SEIJI YOSHIMURA(2)

(51) Int. Cl5. H01M6/16

PURPOSE: To improve the self-discharge characteristics by providing a negative pole consisting of lithium or lithium-included alloy, a positive pole, and electrolyte consisting of solute and solvent, and using solvent consisting of a specified compound for said solvent.

CONSTITUTION: A negative pole comprising lithium or lithium included allow, a positive pole 7, and electrolyte comprising solute and solvent are provided, and for the solvent, solvent comprising at least one compound selected among a group including vinyl ethylene carbonate, 2-vinyl-1,3-dioxiolane, 1,2-dimetoxy ethylene, divinyl ether, N-vinyl imidazole, vinyl amine, and vinyl cyclohexane which include unsaturated carbon-carbon bond in a chain is used. Reaction of the solvent with the negative pole 1 during storage of a battery is thus restricted. Discharge characteristics after storage can thus be improved as well as the initial discharge characteristics.





(54) FUEL CELL POWER GENERATION SYSTEM

(11) 4-87157 (A)

(43) 19.3.1992 (19) JP

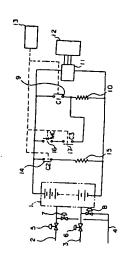
(21) Appl. No. 2-198021 (22) 27.7.1990

(71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) ATSUSHI TAKEDA

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01M8/04

PURPOSE: To prevent generation of a negative voltage in a single cell after potential reduction for cell protection by providing a non-energization closure type switch, and a latch-equipped switch, and actuating these switches in predetermined opening and charging procedures when a control power source is failed.

CONSTITUTION: A latch-equipped switch 16 and a non-energization type switch 17 which are charged when a control power source is operating and are opened with a predetermined time delay after failure of the control power source are provided, so by combining on/off actions of the switches 16, 17, a low resistor 10 is charged and opened in predetermined procedures at the time of the failure of the control power source. With a switch 9 opened, the switch 17 closed, and the latch-equipped switch 16 closed, they are opened with a preset time delay, and the low resistor 10 is in closed circuit immediately after the power failure, and then it is opened at the time when a residual voltage is discharged. The residual voltage is therefore gradually reduced by the effect of a high resistor 15. Generation of a negative voltage in a single cell can thus be prevented.



11: inverter, 12: power system load, 13: control system

(54) FUEL CELL POWER GENERATION DEVICE

(11) 4-87158 (A)

(43) 19.3.1992 (19) JP

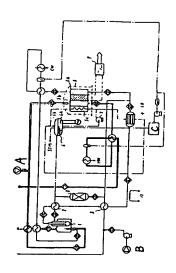
(21) Appl. No. 2-200701 (22) 25.7.1990

(71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) TOSHIHIKO HIRABAYASHI(1)

(51) Int. Cl5. H01M8/06, H01M8/04

PURPOSE: To make a fuel cell power generation device compact, make the life of a CO transformation reactor long, and stabilize the output of the device by using pressure water obtained by a steam separator for eliminating reaction heat of the CO transformer, and increasing the temperature of reformation gas at the entrance of the CO transformer by an electric heater.

CONSTITUTION: Reaction heat is eliminated by pressure water guided from a steam separator 6, reaction is conducted at a close temperature to that of the pressure water from the steam separator 6, and the temperature of catalyst is kept almost constant. The temperature of reformation gas at the entrance of a CO transformer 4 is increased by an electric heater 17 provided at the entrance of the CO transformer 4. The temperature of catalyst in the CO transformer 4 can thus be set as desired. A fuel cell power generation device can thus be a one-state compact device, reformation gas of a constant CO density is supplied to a fuel cell even during a long-period operation, and the output of power generation can be stabilized.



1: reformer, 5: fuel cell, 8: desulfurizer, 9: perpendicular converter, A: air, B: fuel, C: water processing device, 5a: fuel electrode, 5b: air electrode

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-87156

Sint. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❷公開 平成4年(1992)3月19日

H 01 M 6/16

8222-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

❷発明の名称

非水系電解液電池

②特 頭 平2-199519

20出 願 平2(1990)7月26日

個発 明 者 땀 利 屈

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

個発 者 明 古川 明 老

47.

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

個発 の出 願 人 三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

個代 理 人 弁理士 西野 卓嗣 外2名

> 翔 和田

#### 1, 発明の名称

非水采電解液電池

#### 2. 特許請求の範囲

(1) リチウム成るいはリチウムを含む合金から なる負極と、正極と、溶質と溶媒からなる電解液 とを備え、前記溶媒として、不飽和の炭素-炭素 結合を鎖式に有するヒニルエチレンカーポネー ト、2-ピニル-1.3-シオキソラン、1.2-シメトキ シエチレン、ジピニルエーテル、N-ピニルイミダ ゾール、ビニルアミン、ビニルシクロヘキサンの 群から遊ばれた少なくとも一つの化合物からなる 溶媒を用いたことを特徴とする非水系電解液電 Яb.

## 3. 発明の詳細な説明

# (イ) 産業上の利用分野

本発明は、リチウム取るいはリチウムを含む合 金からなる負極と、正極と、溶質、及び溶媒から なる電解液と、を備えた非水系電解液電池に関す δ.

#### (ロ)従来の技術

非水系電解液電池は、単位体積当りのエネルギ 密度が高く、且つ自己放電率が低いという利点を 有している。

ところで電解液を構成する溶質としては一般に 過塩素酸リチウムが用いられているが、この過塩 素酸リチウムを用いた場合には電池の低温放電符 性に難があり、また過塩素酸リチウムは非常に酸 化力が大であるため有機溶媒を酸化してしまうと いう欠点があった。

これを解決する手段として、例えば特勝昭58-66264号公報や特開昭58-163176号公報に示されて いるように、フッ素を含むリチウム塩を溶質とし て用い、前記低温放電特性を改善するとともに、 有機溶媒の酸化を抑制する技術があった。

しかしながらフッ素を含むリチウム塩を溶質に 用いた場合に電池伯材料が腐食し、電解液中に溶 辨した電池田材料が負極表面に折出するので、電 圧降下、放棄容疑の線少部を引き起こし、電液の 保存特性を劣化させるという問題点があった。

#### 特別平4-87156 (2)

これを解決する方法として電解液に硝酸リチウムを添加させるという技術を本発明者等は先に提案した。

#### (ハ) 発明が解決しようとする課題

このように溶質側の改良によって溶媒、及び電 他毎の酸化、腐食を抑制し、放電特性、及び保存 特性を向上させる技術が従来から機々提案されて きたが、一方の自己放電率の低下を目的とした技 術改良は余り成されていない。

そこで、本発明者等は、自己放電の原因は負権 リチウムと溶媒との反応に起因することを見出し た。

本苑明はかかる原因に鑑み、溶媒としてリチウムと反応しにくい不飽和の炭素-炭素結合を鎖式に有する化合物を用いて、自己放電特性を改善することを目的とする。

## (二) 課題を解決するための手段

本発明は、リチウム或るいはリチウムを含む台 食からなる負額と、正極と、溶質と溶媒からなる 電解液とを備え、前記溶媒として、不飽和の炭素

ており、絶縁パッキング4の外間には、ステンレスからなり上記負極田3とは反対方向に断面略コ字状を成す正極田5が固定されている。この正極田5の内庭面には正極集電体6が固着されており、この正極集電体6の内面には正便7が固定されている。さらにこの正便7と前記負極1との間には、電解液が含浸されたセパレータ8が介持されている。

ところで、劇紀正版 7 は350-430tの温度範囲で 然処理した二酸化マンガンを活物質として用い、 この二酸化マンガンと、導電剤としてのカーボン 粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを8:10 :5の重量比で混合し、次にこの混合物を加圧成形 した後、250-350tで熱処理して作製した。

また前記負摘1は、リチウム圧延板を所定寸法に打ち抜くことにより作製した。

そして電解液としては、不飽和の炭素-炭素結合を鎖式に有するピニルエチレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンとの等体積の混合溶媒に、溶質としてのトリフルオロメタンスルホン酸

- 嵌 繁結 合 を 顔式に 有する ビニルエチレンカーボ ネート、 2-ビニル - 1・3-ジオキ ソラン、 1・2-ジメトキシエチレン、 ジビニルエーテル、 N-ビニルイミ ダゾール、 ビニルア ミン、 ビニルシクロへキサンの群から選ばれた少なくとも一つの化合物からなる溶繊を用いたものである。

#### (ホ)作用

上記の如く溶媒として不飽和の炭素-炭素結合 を鎖式に有する化合物を用いたことにより、該溶 媒と負傷リチウムとの反応が極めて少なくなっ た。

#### (へ)実施例

#### ○ <u>実施例 1</u>

第1図は本発明による扁平型非水果電解液一次 電池の新面図を示し、リチウム食風からなる負種 1 は負額集電体2の内面に圧着されており、この 負極集電体2はフェライト系ステンレス鋼(SUS 430)からなる新面略コ字状の負種命3の内底面 に固着されている。上記負極63の周端はポリプ ロピレン性の絶縁パッキング4の内部に固定され

リチウム (LiCF,SO,) を1mol/(溶解したものを用いた

これら正負係7.1、及び電解液を、セパレータ8を介して正負価缶5.3内に納め、組み立てた電池を、以下本発明電池Aと称する。尚、組み立てたれた電池の電池径は20mm、電池厚は2.5mm.電池容量は130mAHとした。

#### 〇 比較例 1

上記ピニルエチレンカーボネートの代わりに鎖式の炭素-炭素結合を持たないエチレンカーボネートを用いた他は上記実施例 1 と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を比較電池Xと称する。

#### 〇試験上

上記本発明電池Aと、比較電池Xにおいて、初期の放電特性を調べた。その結果を第2回、及び第3回に示す。なお、第2回は電池組立て後、値ちに温度25t、負荷3kgで放電したときの放電特性例であり、第3回は電池組立て後、温度60tで3ケ月間保存(電温で4~5年間保存した場合に相

#### 特開平4-87156(3)

当)した後、温度25t、負荷3kgで放電したときの 放電特性図である。

上記第2.3 図から明らかなように、本発明電 他Aと比較電池Xとは初期の放電特性では同等の 値を示している。しかしながら、保存後の放電特 性を比較すると、本発明電池Aの方が比較電池X より長時間(略10hの差)高い放電電圧を示し、 長期保存後でも内部インピーダンスの増加が抑制 されていることが分かる。

また、長期保存後の前記両電池A・Xを分解したところ、比較電池Xでは負傷リチウム表面が照く変色していたのに対し、本発明電池Aではそのような現象は見られなかった。

この結果より、比較電池Xでは保存中にエチレンカーボネートがリチウム負傷と反応し、この結果保存後の放電特性が低下したものと考えられる。

一方、本発明電池Aのように電解液の溶媒としてピニルエチレンカーボネートを用いると、電子供与性のピニル基がエチレンカーボネートと負援

同様の条件で耐べた。その結果を失々第4個、及び第5関に示す。これら第4.5 関から明らかなように初期の放電特性は何電池B.Y共に同等であるが、保存後の放電特性は、比較電池Yより本発明電池Bの方が優れている(略15hの差)ことが分かる。

#### 〇 実施例 3

前記実施例1、及び実施例2では非水素の一次 電池について本発明電池を説明したが、次に非水 系二次電池に適用した実施例3について説明する。

この非水系二次電池の構造は前記節1図に示す 圏平型一次電池と同じであるが、正極7の活物質 として充電可能なマンガン酸化物を用いた点が異 なっており、また、その電解液としては、不飽和 の炭素-炭素結合を顕式に有するピニルエチレン カーボネートと、1,2-ジメトキシエタンとの等体 横の混合路線に、溶質としてのトリフルオロメタ ンスルホン酸リチウムを1mal/4溶解したものを用 いた点が異なっている。 リチウムとの反応を抑制し、この結果、保存後の 放電特性の低下を防止できたものと考えられる。

#### ○ <u>実施例 2</u>

電解液の溶質としてLiPF。を用い、溶媒として不飽和の炭素-炭素結合を鍛式に有する2-ビニル-1.3-ジオキソランとプロピレンカーボネートとの容体積の混合溶媒を用いた他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

、このようにして作製した電池を、以下本発用電 他Bと称す。

#### 〇比較例2

次に、2-ビニル-1,3-ジオキソランの代わりに 額式の炭素-炭素結合を持たない1.3-ジオキソラ ンを用いる他は上記実施例 2 と同様にして電池を 作製した。

このようにして作製した電池を以下比較電池Y と称する。

#### ○試験 2

上記本発明電池B、及び比較電池Yの初期の放電特性と、保存後の放電特性とを、前記試験1と

このようにして作製した電池を本発明電池Cと称する。

#### 〇比較例3

上記実施例3のビニルエチレンカーボネートの 代わりに鎖式の炭素-炭素結合を持たないエチレ ンカーボネートを用いた他は本発明電他Cと回様 にして比較電池2を得た。

#### 〇試験 3

例記本発明電池Cと、比較電池Zとの充放電サイクル試験を行ってその特性を調べた。ここでは、充放電電流を2mA、充電時間を3時間とし、充放電の繰り返しにより端子電圧が2.0Vに建するまでの放電サイクル数を取った。電池組立て直接にサイクル試験を行った結果を整6図に示し.60tで3ヶ月保存後にサイクル試験を行った結果を整7図に夫々示す。

上記載6.7図から初期のサイクル特性は興電他C.Zとも同等であるが、本発明電池Cは保存後のサイクル特性に関して、比較電池Zよりも優れている(略25间の差)ことが分かる。

# 特開平4-87156(4)

本発明は上紀溶媒材料の他、1.2-ジメトキシエチレン、ジビニルエーテル、N-ビニルイミダゾール、ビニルアミン、ビニルシクロヘキサンも同様の効果を生じることを確認した。

#### (ト) 発明の効果

以上説明したように本発明によれば、電池の保存中に溶媒が負傷と反応することを抑制することができるので、初期の放電特性のみならず、保存後の放電特性を改善することができる。この結果、非水系電解液電池の性能を飛躍的に向上させることができ、その工業的価値は係めて大きい。

## 4. 図面の簡単な説明

第1 図は本発明電池の縦断面図、第2 図は本発明電池A及び比較電池Xにおける初期の放電特性を示す図、第3 図は本発明電池A及び比較電池Xにおける保存後の放電特性を示す図、第4 図は本発明電池B及び比較電池Yにおける保存後の放電特性を示す図、第6 図は本発明電池C及び比較電池2における初期のサイ本発明電池C及び比較電池2における初期のサイ

クル特性を示す図、第7図は本発明電池C及び比較電池Zにおける保存後のサイクル特性を示す図である。

A,B,C··本発明電池、

X,Y,Z···比較電池、

)···負權、

2 · · · 负额纸粒体、

3 ···负任缶、

4・・・絶縁パッキング、

5 ··· 正極份、

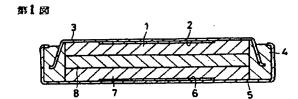
6 …負極集電体、

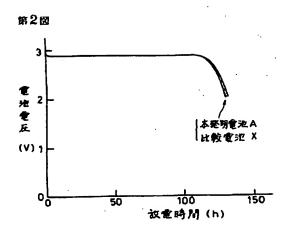
7 · · · 負標、

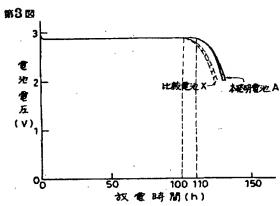
8・・・セパレータ。

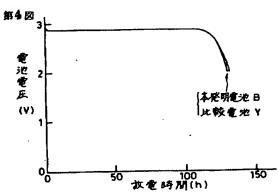
出順人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣(外2名)









# 特開平4-87156 (5)

